

УДК 541.64:547.1'128

# **СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИ(ФЕНИЛЕНСИЛКАРБО)ОРГАНОЦИКЛОСИЛОКСАНОВ**

© 1993 г. А. А. Жданов, Т. А. Пряхина, Т. В. Стрелкова, Р. И. Афонина, В. М. Котов

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук

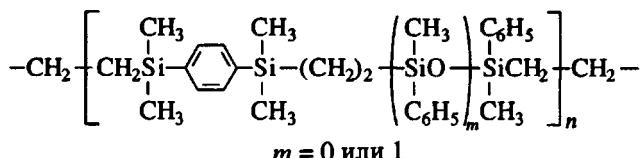
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 11.09.92 г.

Гидросилированием дивинилоргanoциклотрасилюксанов 1,4-бис-(диметилсилил)бензолом получен ряд новых полимеров циклической структуры, содержащих дисилфениленовый фрагмент в основной полимерной цепи. Состав и структура полигениленицилкарбооргanoциклоцилюксанов подтверждены методами ЯМР  $^{29}\text{Si}$  и  $^1\text{H}$ , а также ИК-спектроскопии. Показано, что гидросилированием можно получить как высокомолекулярные полимеры, так и олигомерные продукты с определенной длиной цепи  $n$  и концевыми группами  $\text{Si}-\text{H}$  и  $\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$ . Физико-химические характеристики полигениленицилкарбооргanoциклотрасилюксанов, приведенные в сравнении со свойствами других полисилюксанов циклической структуры, обусловлены как наличием дисилфениленового фрагмента, так и природой боковых групп органоциклотрасилюксана.

Введение фениленового звена в полиоргансилоксановую цепь значительно изменяет конфигурацию и гибкость цепи, что в свою очередь влияет на физико-химические характеристики полимеров.

Полифениленкарбосилоксаны, описанные в работе [1],

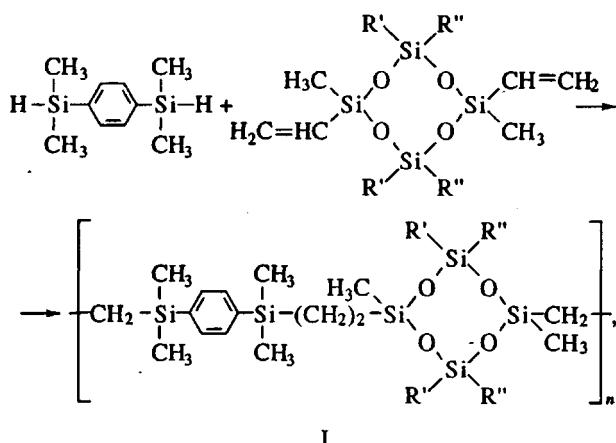


и полученные полиприсоединением в отсутствие катализатора при 230 - 250°C, представляют собой полимеры с небольшой ММ (до 3500), неполностью растворимые в органических растворителях, гель-фракция которых составляла от 3.8 до 60% в зависимости от исходных соединений и условий проведения полиприсоединения.

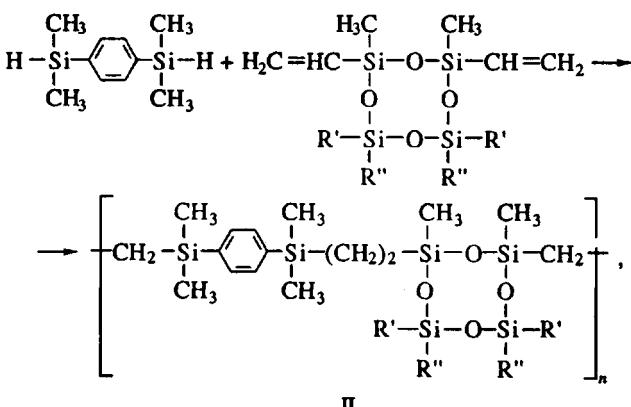
Цель настоящей работы – получение ВМС циклолинейного строения, содержащих органоциклотетрасилоксановые фрагменты, связанные группой  $\text{--Si}(\text{Ph})\text{--CH}_2\text{CH}_2\text{--Si}(\text{Ph})\text{--}$  с фениленовым звеном, и выяснение влияния состава и строения исходных мономеров на особенности образования и физико-химические свойства синтезированных полифениленилосилкарбоорганоциклоксилоксанов (ПФОС).

Все исследованные полимеры получали по-  
липрисоединением органодивинилциклотетраси-  
локсанов (ОВЦС) с 1,4-бис-(диметилсилил)бен-

золом (ДСБ) в присутствии катализитических количеств  $H_3P\bar{O}Cl_6$



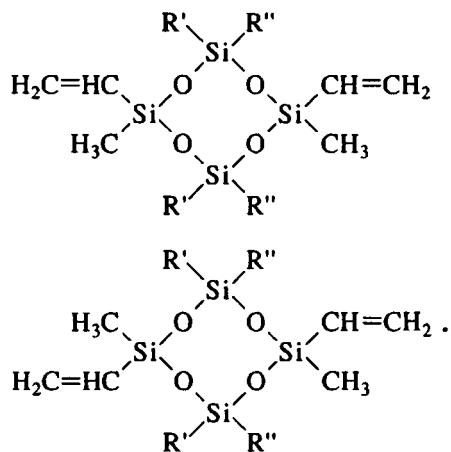
где  $R' = R'' = CH_3$  (Ia);  $R' = CH_3$ ,  $R'' = C_6H_5$  (Iб);  $R' = R'' = C_6H_5$  (Iв).



где  $R' = R'' = CH_3$  (IIa);  $R' = CH_3$ ,  $R'' = C_6H_5$  (II6);  
 $R' = R'' = C_6H_5$  (IIb).

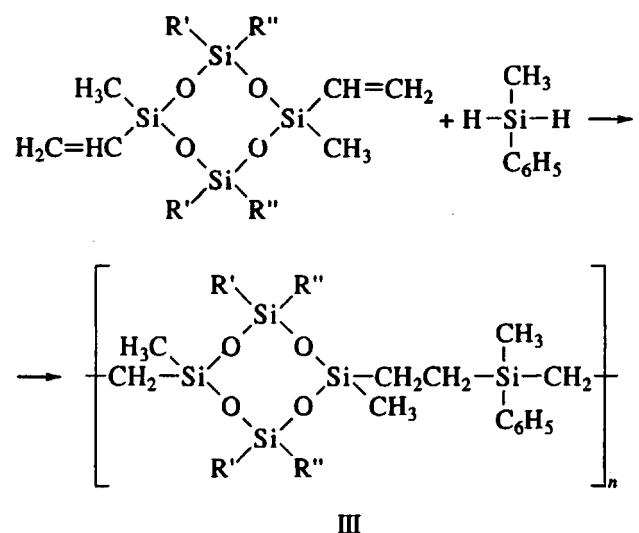
ДСБ получали через соответствующий дихлорид [2] с последующим восстановлением его  $\text{LiAlH}_4$  [3]. Перегонкой выделяли хроматографически чистый продукт с  $T_{\text{кип}} = 220 - 221^\circ\text{C}$ .

Для выяснения влияния природы органических радикалов в органоциклотрасилоксановых фрагментах на процесс полимеризации и свойства образующихся ПФОС был синтезирован ряд циклических кремнийорганических соединений с различным положением метильных, фенильных и винильных заместителей у атомов кремния в цикле. Все использованные ОВЦС получали гетерофункциональной конденсацией  $\alpha,\omega$ -дихлорорганосилоксанов (силанов) и  $\alpha,\omega$ -диоксиорганосилоксанов (силанов) по стандартным методикам [4, 5] с последующим выделением на ректификационной колонке или перекристаллизацией. Они представляют собой хроматографически чистые продукты, состав и строение которых подтверждаем спектрами ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{29}\text{Si}$ . По данным спектров ЯМР  $^1\text{H}$  все ОВЦС являются смесью изомеров [6]. Нас интересовала возможность разделения *цис*- и *транс*-форм изомеров

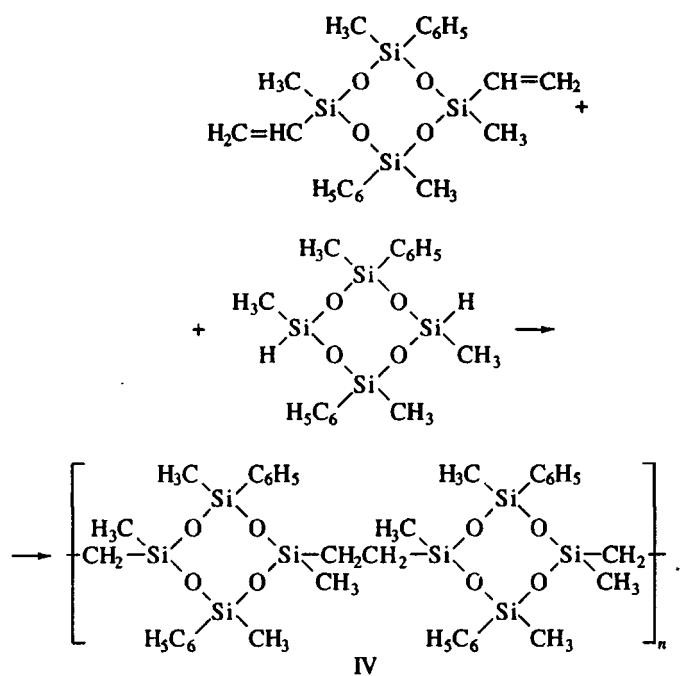


Как показали опыты, разделить такие изомеры по известным методикам практически невозможно, и соотношение *цис*- и *транс*-изомеров после дробного переосаждения кристаллического 1,1,5,5-тетрафенил-3,7-диметил-3,7-дивинилциклотрасилоксана составляет по данным ПМР 46 : 54.

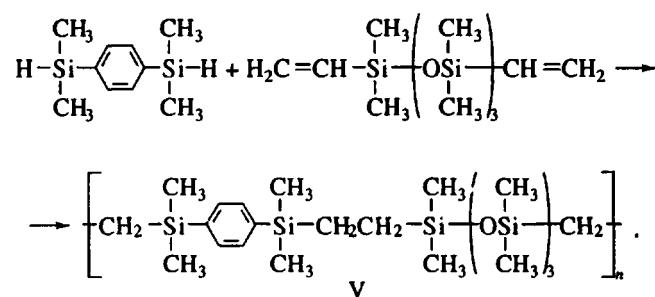
Интересно сравнить свойства ПФОС с циклонейными силоксановыми полимерами, не содержащими фениленовых звеньев в основной полимерной цепи, для чего были получены так называемые "полимеры сравнения", содержащие органоциклотрасилоксановые фрагменты, связанные силеновыми группировками



где  $R' = R'' = \text{CH}_3$  (IIIa);  $R' = \text{CH}_3, R'' = \text{C}_6\text{H}_5$  (IIIб);  $R' = R'' = \text{C}_6\text{H}_5$  (IIIв). Также для сравнения получен поликарбоцикlosилоксан IV по схеме [7]



Свойства ПФОС обусловлены и наличием циклотрасилоксанового фрагмента, замена которого на соответствующую линейную силоксановую цепочку приводит к полимеру



Сравнение физико-химических свойств полимеров I - V позволяет рассмотреть влияние органического циклотрасилоксанового и дисилфениленового фрагментов в основной полимерной цепи на свойства ПФОС.

Условия протекания реакции гидросилирования зависят от реакционной способности исходных мономеров. Являясь достаточно активным гидросилирующим агентом, ДСБ взаимодействует с ОВЦС, содержащими даже четыре фенильные группы у атомов кремния в цикле уже при 60 - 70°C, а в случае только метильных заместителей - при 50°C. Но при получении "полимеров сравнения" используемый метилфенилсиликат вступает в реакцию полиприсоединения значительно труднее - только при 100°C, поэтому синтез всех исследованных полимеров проводили при этой температуре.

В нагретый до 50°C ОВЦС добавляли катализатор в расчете  $5 \times 10^{-4}$  моль Р1/моль ОВЦС и при перемешивании вводили ДСБ с последующим повышением температуры до 100°C в течение 30 мин. Полимеризация проходила с постепенным нарастанием вязкости и достигала максимума через 5 - 8 ч (рис. 1). Все полученные полимеры - прозрачные, бесцветные продукты, которые в случае только метильных заместителей у атомов кремния в исходных циклоксилоксана представляют собой высоковязкие текучие полимеры, а в случае дифенильных заместителей - прозрачные твердые продукты, образующие хрупкие растворимые пленки. Физико-химические свойства ПФОС приведены в табл. 1. Следует отметить, что наибольшие значения  $[\eta] = 0.42$  и 0.48 дL/g имеют полимеры, в состав которых вхо-

Таблица 1. Физико-химические свойства ПФОС

Полимер	$[\eta]$ , дL/g	$T_{\text{разл}}^*$ 5%-ной потери массы	Коксовый остаток (800°C), %	$T_c$ , °C
Ia	0.36	450(250)	50	-11
Iб	0.48	470(450)	48	20
Iв	0.40	450(350)	45	27
IIа	0.25	325(300)	57	-5
IIб	0.42	420(400)	48	16
IIв	0.26	400(375)	40	50
IIIа	0.08	240	52	-7
IIIб	0.06	320	45	26
IIIв	0.04	370	41	13
IV	0.12	420	55	-20
V	0.17	310	33	-35

\* Данные ТГА для полимеров, обработанных гептаметилвинилциклотрасилоксаном (ГМВЦС). В скобках приведены  $T_{\text{разл}}$  для полимеров, не обработанных ГМВЦС.

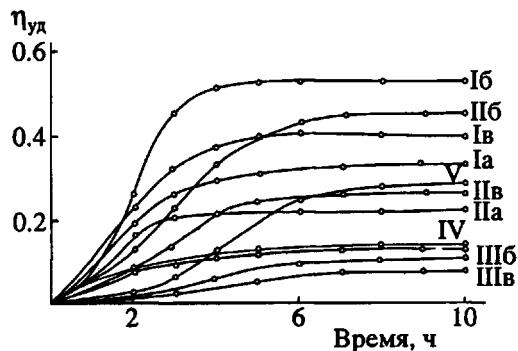


Рис. 1. Изменение удельной вязкости 1%-ных растворов полимеров I - V в толуоле в процессе полиприсоединения при 100°C.

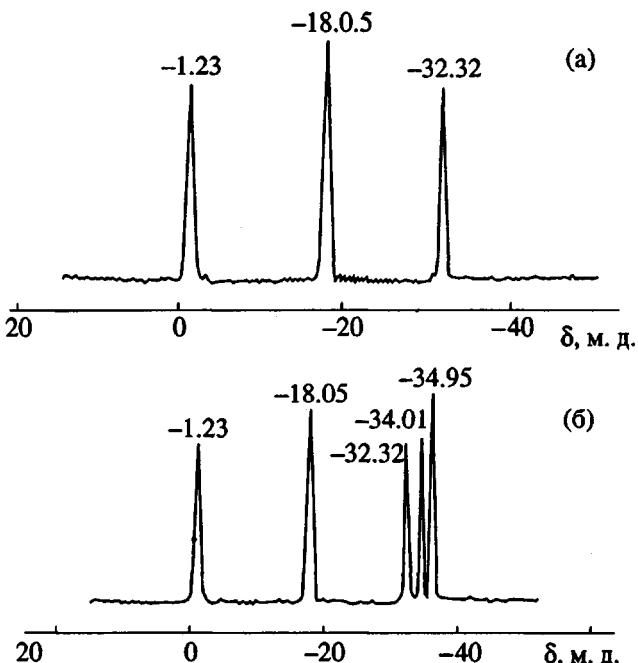
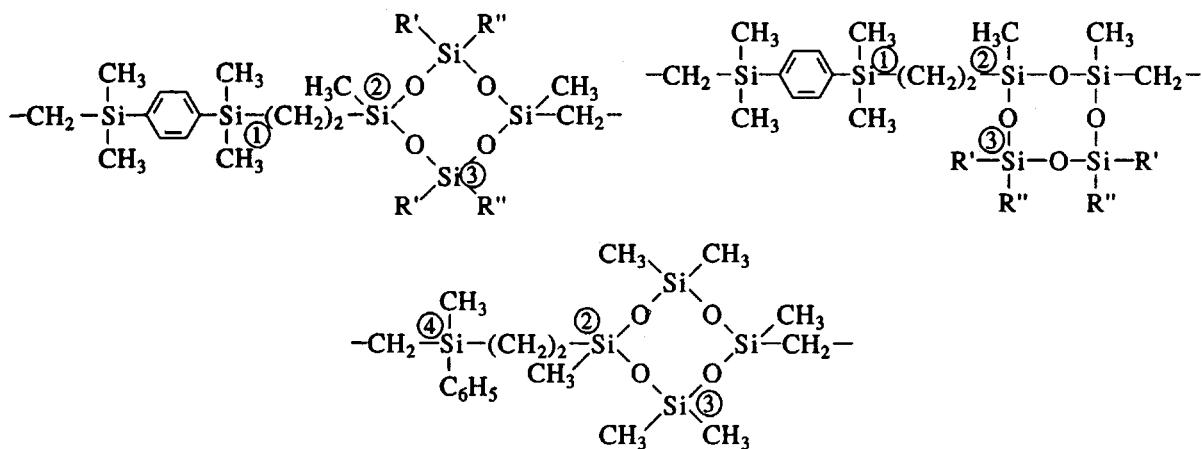


Рис. 2. Спектры ЯМР  $^{29}\text{Si}$  полимера Iб (a) и его смеси с VI (б).

дят циклы, содержащие метильную и фенильную группы у одного атома кремния (Iб, IIб). В свою очередь расположение винильных групп в 1,3- или 1,5-положении в ОВЦС вносит вполне определенную закономерность. Во всех рассмотренных случаях вязкость ПФОС выше, когда две винильные группы находятся в 1,5-положении тетрамерного цикла. Это, по-видимому, связано с более удобным для гидросилирования расположением винильных групп и образованием более симметричной структуры в полимерах Ia - Iв.

Исследование ПФОС методом ЯМР  $^{29}\text{Si}$  однозначно подтверждает строение полученных полимеров. Спектры полимеров Ia - Iв содержат три сигнала, отвечающие трем различным атомам кремния в циклической полимерной цепи (рис. 2а). Хим. сдвиги сигналов атомов кремния относительно ТМС представлены в табл. 2.

Таблица 2. Химические сдвиги  $^{29}\text{Si}$  структурных фрагментов\*

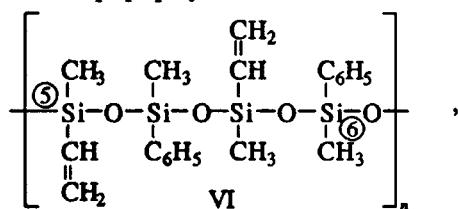
Полимер	Химические сдвиги $\delta$ (м. д.) для атомов Si**		
	1	2	3
Ia	-1.16	-19.16	-18.98
Iб	-1.23	-18.05	-32.32
Iв	-1.26	-15.98	-45.15
IIa	-1.22	-19.30	-19.05
IIб	-1.20	-18.32	-31.48
IIв	-1.15	-17.32	-43.92
IIIa		-19.16	-18.84

\* Спектры ЯМР сняты на приборе "WP-200", растворитель – бензол.

\*\* Сигнал  $\delta_{\text{Si}}$  для атома 4 находится при +1.94 м. д.

Сигналы атомов кремния в исходных моно-мерах отличаются от сигналов атомов кремния ПФОС, и можно утверждать, что реакция гидросилилирования проходит с образованием связи  $-\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ , что подтверждается соответствующим сигналом  $\text{Si}^1$  в области  $-1.15 \dots -1.26$  м. д. Этот сигнал отсутствует в полимерах IIIa – IIIv, которые не содержат дисилфениленовых звеньев.

Для нас было важно доказать, что при гидросилилировании полностью сохраняются органоциклические силоксановые фрагменты и в основной полимерной цепи отсутствуют линейные силоксановые группировки, т.е. в условиях гидросилирирования не происходит разрыва силоксановой связи в исходных циклах. Для доказательства этого факта анионной полимеризацией 1,3,5,7-тетраметил-3,7-дифенил-1,5-дивинилициклотетрасилоксана синтезирован полимер формулы

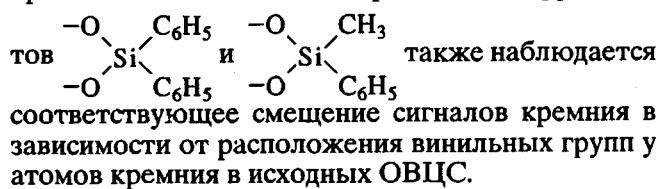


содержащий два атома кремния в линейной силоксановой цепи  $\text{Si}^5$  и  $\text{Si}^6$ , которым соответствуют два сигнала в спектре ЯМР  $^{29}\text{Si}$ : -34.01 и -34.95 м. д. В спектрах ПФОС никаких сигналов в этой области не наблюдается, но в свою очередь спектр смеси полимеров Iб и VI содержит пять сигналов ( $\text{Si}^1 = -1.23$  м. д.,  $\text{Si}^2 = -18.05$  м. д.,  $\text{Si}^3 = -32.32$  м. д.,  $\text{Si}^4 = -34.01$  м. д.,  $\text{Si}^5 = -34.95$  м. д.), отвечающих атомам кремния в дисилфениленовом звене, в циклах и в линейной органосилоксановой цепи (рис. 2б). На основании полученных данных можно считать, что ПФОС не содержит линейных силоксановых фрагментов и имеют по крайней мере на 98% циклическую структуру.

Анализируя данные, приведенные в табл. 2, можно отметить ряд особенностей, связанных со смещением сигналов атомов кремния в зависимости от состава и строения циклосилоксанового фрагмента. Так, если сигнал, обусловленный ато-

мом кремния в группировке  $-\text{O}-\text{SiCH}_2\text{CH}_2-$  в полимерах, содержащих дифенилсилоксановые циклы, находится в области  $-15.97$  и  $-17.32$  м. д., то для полимеров, содержащих только метильные заместители у атомов кремния в цикле, этот сигнал смещается в область  $-19.16$  и  $-19.30$  м. д. По-

ложение сигнала смещается в область более отрицательных значений в случае расположения двух групп  $\text{CH}_2\text{CH}_2$  у соседних атомов кремния в цикле по сравнению с сигналами данной группы в спектрах полимеров, содержащих группы  $\text{CH}_2\text{CH}_2$  у противоположных атомов кремния. Для фрагментов

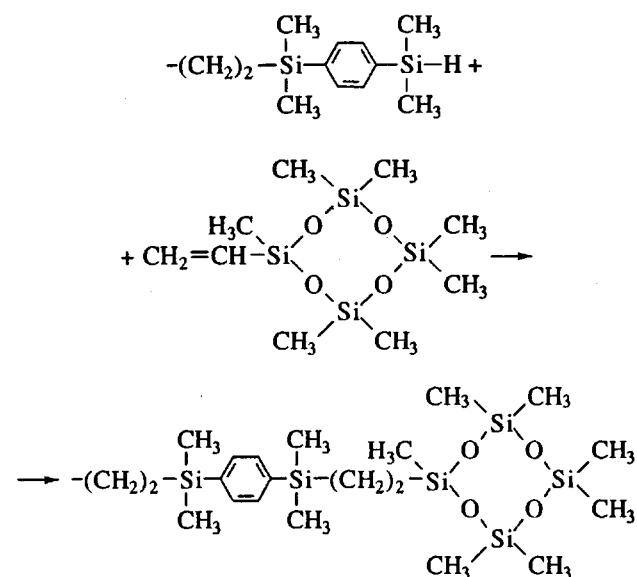


В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  ПФОС отсутствуют сигналы протонов в области 5.8 и 4.5 м. д., относящиеся к группам  $\text{>Si-CH=CH}_2$  и  $\text{>Si-H}$  в исходных мономерах и наблюдается сигнал в области 1 м. д., отвечающий протонам в группировке  $\text{>Si-CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si<}$ , образующейся в результате реакции гидросилилирования. В целом положение сигналов и соотношение их интенсивностей в спектрах ЯМР  $^{29}\text{Si}$  и  $^1\text{H}$  подтверждает предполагаемую структуру ПФОС.

В ИК-спектрах синтезированных полимеров в отличие от исходных кремнийорганических соединений отсутствуют полосы поглощения в области 1600 и 965  $\text{cm}^{-1}$ , характерные для винильной группы у атомов кремния и в области 2120  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующей валентным колебаниям связи  $\text{>Si-H}$ . Но в спектрах полимеров появляется полоса поглощения в области 1135  $\text{cm}^{-1}$ , характерная для веерных колебаний группы  $\text{CH}_2$  в группировках  $\text{>Si-CH}_2\text{CH}_2-\text{Si<}$ . Кроме того, в области 2890  $\text{cm}^{-1}$  появляется полоса, отсутствующая в спектрах исходных соединений, обусловленная симметричными валентными колебаниями связи CH метиленовой группы. Эти данные указывают на то, что ДСБ и метилфенилсилан присоединяются к  $\beta$ -атому углерода винильной группы, находящейся у атома кремния.

При эквимолярном соотношении компонентов гидросилилирование в выбранных условиях проходит практически полностью: методами ЯМР- и ИК-спектроскопии не удается зафиксировать остающиеся концевые группы, образующийся высокомолекулярный продукт имеет ММ от  $1.0 \times 10^5$  до  $5.0 \times 10^5$ . Вместе с тем, учитывая большую летучесть ДСБ по сравнению с ОВЦС, мы увеличивали количество введенного ДСБ на 0.1% от теоретического, понимая, что на концах цепи будут находиться группы  $\text{>Si-H}$ . Чтобы концевые группы не оказывали влияния на физико-химические свойства, в частности на термостабильность ПФОС, бензольный раствор поли-

мера перед переосаждением обрабатывали избытком гептаметилвинилциклотрасилоксана



Изменение соотношения реагентов при гидросилировании дает возможность получать не только высокомолекулярные продукты, но и олигомеры с определенной длиной цепи, что очень важно для синтеза блок-сополимеров и сетчатых полимеров. При соответствующих соотношениях исходных мономеров были получены олигомеры с концевыми группами  $\text{>Si-H}$  или  $\text{>Si-CH=CH}_2$ .

Термостойкость ПФОС определяется, как дисилфениловым фрагментом, так и наличием циклов в основной полимерной цепи (рис. 3а). Сравнительный термогравиметрический анализ синтезированных полимеров позволяет сделать определенные выводы о влиянии различных фрагментов, составляющих полимерную цепь, на термостабильность полимеров. ПФОС – достаточно термостойкие полимеры: начало их деструкции (5%-ные потери массы) наблюдается при 400–450°C (табл. 1) и изменяется в зависимости от состава исходного ОВЦС. Наиболее термостойкими оказались полимеры, содержащие тетраметилдифенилэтиленциклотрасилоксановые звенья в сочетании с дисилфениловыми (Iб, IIб). При любом соотношении метильных и фенильных заместителей у атомов кремния в цикле большей термостабильностью обладают полимеры симметричной структуры (Iа–Iв). Замена дисилфенилового звена на метилфенилсилановую группу значительно ухудшает термостабильность, особенно в случае полимера, содержащего гексаметилэтиленциклотрасилоксановый фрагмент (IIIа). Кроме того, введение в основную цепь полимера вместо силоксанового цикла соответствующего линейного диметилсилоксанового фрагмента также ведет к более быстрой деструк-

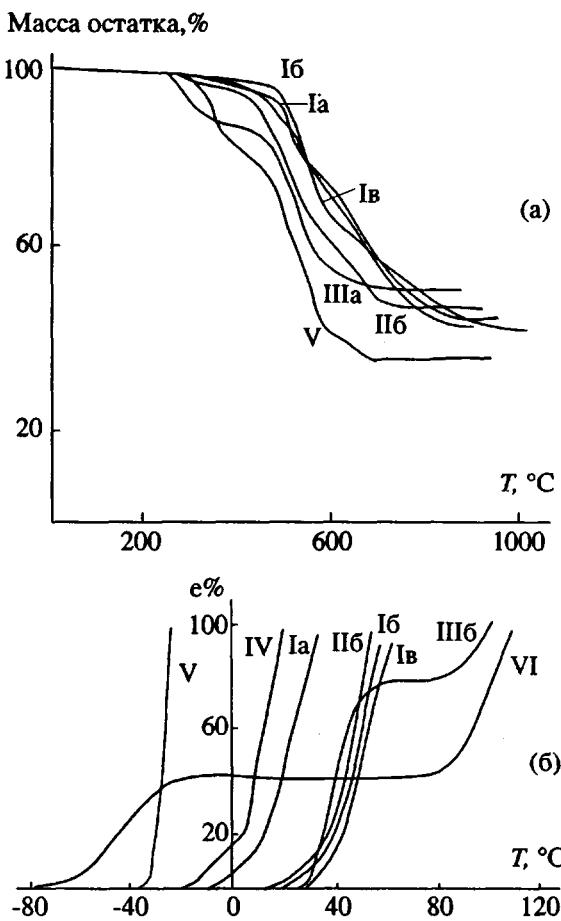


Рис. 3. Термогравиметрические (а) и термомеханические кривые (б) полимеров. Термомеханические исследования проводили постоянным действием пуансона диаметром 4 мм при нагрузке 30 г и скорости подъема температуры 1.5 град/мин.

ции полимера, которая начинается уже при 310°C (полимер V).

Термостойкость ПФОС несколько увеличивается после обработки полимера гентаметилвинилциклотрасилоксаном. Это связано с тем,

что остающиеся концевые группы  $\text{--Si--H}$ , которые могут способствовать деструкции полимера при высоких температурах, заменяются на более термостойкие гентаметилциклотрасилоксанные фрагменты, что приводит к увеличению термической стабильности полимера.

Для оценки температуры стеклования ПФОС и ее изменения в зависимости от природы заместителей у атомов кремния в циклах и введения дисилфенилнового звена в основную полимерную цепь были сняты термомеханические кривые исследованных полимеров (рис. 3б). Сопоставляя полученные данные с имеющимися в литературе [7], можно сделать некоторые выводы о структурных особенностях ПФОС. На термомеханических кривых этих образцов не наблюдается площадки высокоэластичности при достаточно высокой ММ (до  $5.0 \times 10^5$ ), хотя линейные полиорганосилоксаны (VI) при такой же ММ имеют ярковыраженную область высокоэластического состояния. Это, видимо, связано с большей жесткостью ПФОС по сравнению с полиорганосилоксантами.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Наметкин Н.С., Чернышева Т.И., Притула Н.А., Знаменская Э.Н. // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 5. С. 921.
- Sveda M. Pat. 2561429 USA // Chem. Abstrs. 1952. V. 46. P. 1814.
- Finhol A.E., Bond A.C., Wilzboch K.E. // J. Am. Chem. Soc. 1947. V. 69. N. 11. P. 92.
- Жданов А.А., Андрианов К.А., Астапова Т.В., Виноградова В.Ф. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1973. № 11. С. 2628.
- Андрианов К.А., Блохина О.Г., Волкова Л.М. // Журн. общ. химии. 1976. Т. 46. № 7. С. 1537.
- Андрианов К.А., Лаврухин Б.Д., Котов В.М., Пряхина Т.А., Стрелкова Т.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1978. № 4. С. 843.
- Жданов А.А., Астапова Т.В. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 3. С. 626.

## The Synthesis of Poly(phenylenesilcarbo)organocyclosiloxanes and Some of Its Properties

A. A. Zhdanov, T. A. Pryakhina, T. V. Strelkova, R. I. Afonina, and V. M. Kotov

Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,  
Ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia

**Abstract** – A series of new polymers with a cyclolinear structure, containing a disilylphenylene fragment in the main chain, were synthesized by hydrosilylation of divinyloorganocyclotetrasiloxanes with 1,4-bis(dimethylsilyl)-benzene. The composition and structure of poly(phenylenesilcarbo)organocyclosiloxanes were confirmed by  $^{29}\text{Si}$  and  $^1\text{H}$  NMR, and by IR spectroscopy. It was shown that both high-molecular-mass polymers and oligomeric products, with a definite length  $n$  of the chain and the terminal Si–H and Si–CH=CH<sub>2</sub> groups, can be obtained by hydrosilylation. The physicochemical properties of poly(phenylenesilcarbo)organocyclotetrasiloxanes, which are given in comparison with the properties of other cyclolinear polysiloxanes, are characterized by the presence of the disilylphenylene fragment and the nature of the organocyclotetrasiloxane side groups.